

密度行列繰り込み群によるポリカルベンが多参照電子状態とそのスピン配列

(総研大¹、分子研²) ○水上 渉¹、倉重 佑輝^{1,2}、柳井 毅^{1,2}

【緒言】有機磁性体は、単分子磁石をはじめとする分子デバイスの材料として注目されており数多くの研究がなされている。分子デバイスとしての有機強磁性体には、より大きな磁気モーメントを持ち、かつ寿命が長く、異なるスピン状態間のエネルギー差が大きく高温でもスピン配列を崩さないものが望まれる。スピン配列の秩序を保つにはスピンサイト間の相互作用が強いほうが有利であることから、 π 共役でスピンサイト間をつなぐ“Through-Bond”アプローチに基づく設計などがおこなわれている。また、有機化合物に大きな磁気モーメントを持たせるためには一つのサイトに2つのラジカルを持つカルベンがスピン源として効果的である。この二つを利用して大きな磁気モーメントをもつポリカルベン分子が設計されている。Fig.1 にあげる *m*-phenylene 型のポリカルベンでは $n=5$ の場合 $S=5$ のスピンを持つことが確認されている他、これを二次元に拡張したものでは $S=9$ という大きな磁性を持つものまで合成されている。

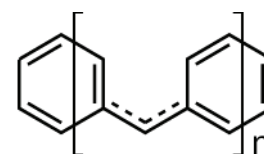


Fig. 1. *m*-phenylene-type polycarbene

一方、高スピンを持つポリカルベンの各スピン状態に対する電子状態の研究は、これまで密度汎関数法(DFT)などの単参照理論を用いた研究に限られてきた。ポリカルベンの低スピン状態を計算する上で静的相関の考慮は欠かせないと考えられるが、全 π 軌道とカルベンの面外の p_z 軌道、非結合性 sp^2 軌道を活性軌道空間として扱うCASSCFは計算コストが高く*m*-phenylene-bis-methyleneのような小さなモデル分子に対してしか適用されていない。近年、第一原理による密度行列繰り込み群(*ab initio* DMRG)が発展を見せた結果、従来扱うことが出来なかった活性軌道空間を扱うことが可能となってきている。中でも本研究室では*ab initio* DMRGの高性能な実装法を開発し、多核金属錯体のような非一次元系の大規模多配置計算にも成功している。今回この*ab initio* DMRGを用いたCASSCF(DMRG-SCF)を*m*-phenylene型ポリカルベンの電子状態計算に適用した。

【計算法】 $C_{7n+6}H_{4n+6}$ ($n=1\sim 4$) について、DMRG-SCFによる大規模多配置計算をおこなった。活性軌道空間には、全 π 軌道とカルベンの面外の p_z 軌道及び非結合性 sp^2 軌道を含めた($8n+6$ 電子, $8n+6$ 軌道)を用いた。DMRGを実行する際には、活性軌道をPipek-Mezeyにより局在化させて計算をおこなっている。小さい活性軌道空間($2n$ 電子, $2n$ 軌道)についてCASSCF及びMRMPの計算をおこなうとともに、多参照法との比較のために単参照法のROHF/RHF、B3LYP、CCSD(T)の計算も併せておこなった。DMRG-SCFの計算結果を指標とすることで、DFTなどの各種手法の記述が適切かどうかを検証出来る。基底関数として全ての計算で6-31Gを使用し、構造は高スピン状態 $S=2n+1$ と C_{2v} 対称性の下でB3LYP/6-31Gにより最適化したものを用いてい

る。DMRG-SCF の計算は、当研究室で開発した高効率な *ab initio* DMRG 法を用いて実行した。B3LYP 及び ROHF/RHF の計算には Gaussian09 を、CCSD(T) の計算には PSI3 を使用し、CASSCF と MRMP の計算には GAMESS 使用した。

【結果】 ポリカルベンの高スピン状態 $S = 2n+1$ と低スピン状態 $S = 1$ のエネルギーギャップの変化を Fig.2 に示す。Fig.2.において、B3LYP と記したプロットは UB3LYP を高スピン状態の計算に用い、低スピン状態の計算を RB3LYP でおこなった結果である。UB3LYP と AP-B3LYP は高スピン状態、低スピン状態共に UB3LYP でおこなった結果を、AP-B3LYP は近似スピン射影法によりスピン混合の補正をおこなった結果をそれぞれ示している。DFT のような単参照の理論では、エネルギーギャップは系の増加に対してほぼ線形に増加していることが見て取れる。

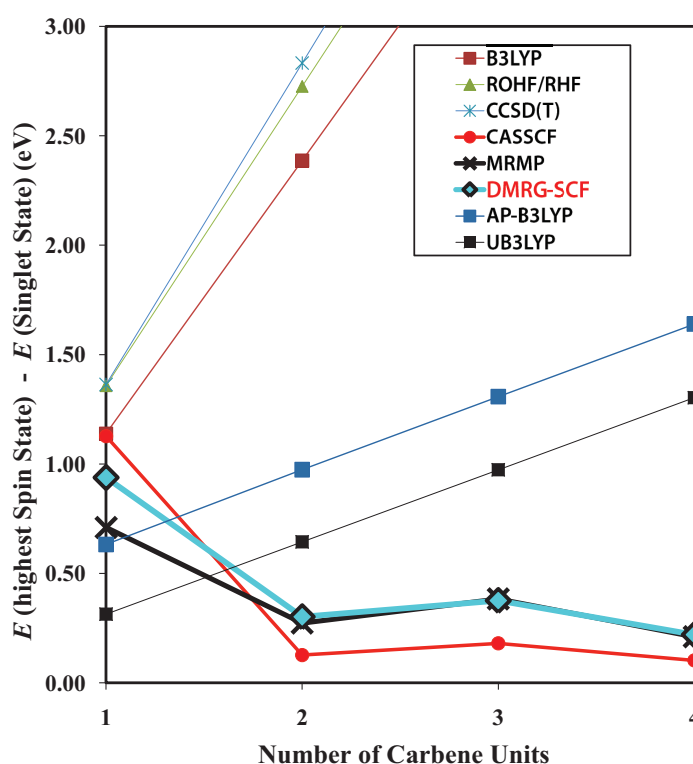


Fig. 2. Polycarbene のサイズに対するスピンギャップの変化

これに対して DMRG-SCF の結果は、単参照理論と定性・定量的に大きく異なるものとなっている。DMRG-SCF の場合、 $n=1$ から $n=2$ でスピンギャップは小さくなり、その後 $n=3, 4$ と系が大きくなってもほぼ一定のエネルギーギャップを保っている。小さい活性軌道空間での CASSCF の結果は DMRG-SCF と同じ傾向を示し、この系を定性的には記述出来ていることがわかる。これはカルベンサイト間の相関が非常に強く、低スピン状態が大きく安定化させていることを示唆している。低スピン状態のポリカルベンは各カルベンサイトのピラジカルによるエン

タングルした複雑な電子状態を持ち、その記述は単参照理論では困難である。なお、Canonical Transformation (CT)を用いた高精度計算の結果と、カルベンサイト間の相関などの解析については当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys. **130**, 234114 (2009)
- [2] T. Yanai and G.K.-L. Chan, J. Chem. Phys. **124**, 194106 (2006)
- [3] T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, and G.K.-L. Chan, Int. J. Quantum. Chem. **109**, 2178 (2009)